

補助事業番号 2020M-207

補助事業名 2020年度 二層構造多孔質体によるアルカリ水電解技術の革新 補助事業

補助事業者名 九州大学大学院 工学研究院 森研究室

1 研究の概要

2 研究の目的と背景

水素社会到来のためには、安価で環境に優しい水素生成プロセスが必要である。そのためには、水電解技術のブレークスルー、すなわち低い電圧で効率よく大量の水素を生成できる技術が必須である。ところで、熱と物質の移動現象にはアナロジーがあるが、申請者は熱に関する沸騰現象と物質に関するアルカリ水電解の水素気泡生成現象にアナロジーがあるという興味深いことに気づいた。すなわち、図1, 2に示すように両者ともそれらの特性を示す曲線がN字カーブを描く。沸騰曲線(図1): 過熱度(=壁温と飽和温度の差)増加→発生蒸気泡量の増大→図1の点A(Critical Heat Flux、以下、CHF)で伝熱面が蒸気で覆われ限界に達する、アルカリ水電解の電流電位曲線(図2): 電圧増加→発生水素気泡量の増大→図2の点B(Critical Current Density、以下、CCD)で電極が水素気泡で覆われ限界に達する)。

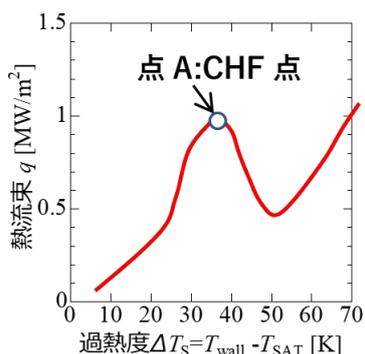


図1 沸騰曲線

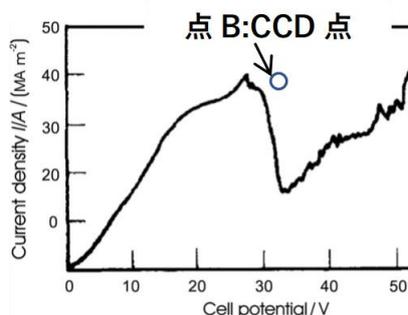


図2 アルカリ水電解の電流電位曲線
(Sillen et al., Int. J. Hydrogen Energy(1982).)

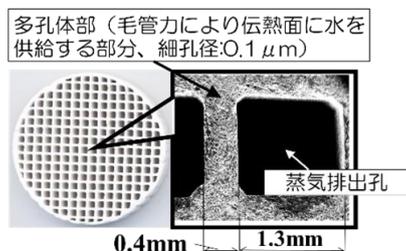


図3 ハニカム多孔質体(HPP)

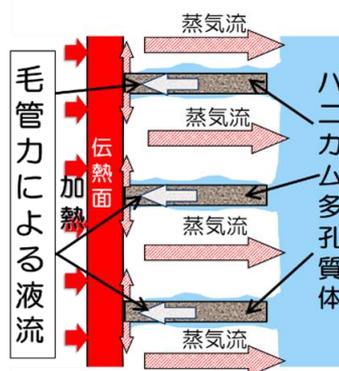


図4 HPPによるCHF向上
(伝熱面の傾きに因らず冷却可能)

一方、我々は図3に示すHPPを伝熱面上に設置するだけというアイデアで、CHFを従来比300%以上向上させた(Mori and Utaka, IJHMT(2017))。その原理は、図4に示すように、プール水中の発熱面上にHPPを設置し加熱するとHPP底部には気液相変化に伴いメニスカスが形成される。加熱によるメニスカス部の蒸発に伴い強烈な毛管圧力(1 MPa @ 細孔径 : 0.1 μ mの場合)で伝熱面に液体供給される。それと同時に、伝熱面近傍で発生した蒸気を迅速にマクロ孔(蒸気排出孔)から排出させる。その結果、気液の循環が一次元的に促進させられるため、大伝熱面においてもCHFが大幅に向上する。本手法は従来手法と全く異なり、無動力・簡易・安価で高熱流束の大伝熱面を冷却できる。特に、これまでの研究で、図5に示すようにHPPを二層構造化するとさらにCHFが向上するという興味深い結果も得ている。この背景下、我々は、沸騰と水電解のアナロジーから、HPP冷却技術をアルカリ水電解の高性能化に適用することを考えた。すなわち水の電気分解時に印加する電圧を上昇させると電極面上にそれぞれ水素気泡(カソード)、酸素気泡(アノード)が発生し、最終的には発生気泡量の増大に伴い、電極が気相で覆われ、結果として水が電極に到達できなくなり限界に達する(沸騰でいう膜沸騰状態)が、図6に示すようにHPPを電極面上に設置すれば毛管力で水を強制的に反応電極面に供給できるため、限界電流密度が向上するはずである。これにより低電圧・高電流密度で水電解できるので省スペースで効率的に水素を生成できる。そこで本申請課題では、沸騰伝熱で成功したHPP冷却技術をアルカリ水電解の水素生成の限界電流密度向上という新しい分野に適用・挑戦し、これを実証し、その現象を説明する理論モデルを構築し、最適幾何形状から新しく提案する手法の理論限界を明確にする。最終的には構築した理論とこれまで伝熱実験で成功した手法、すなわちハニカム多孔質体を水電解に適用し、高効率化を目指す。

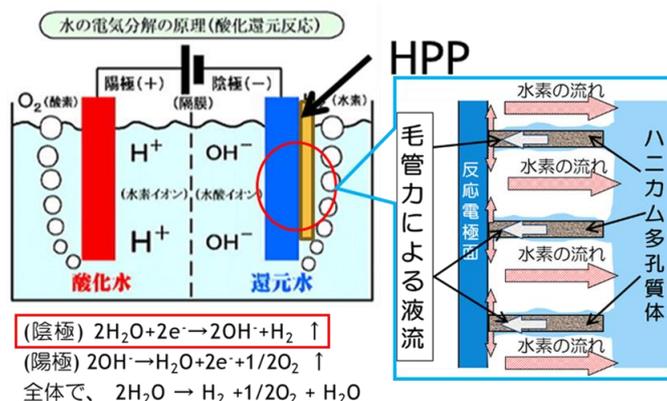


図6 ハニカム多孔体によるアルカリ水電解の水素生成の高効率化

3 研究内容

実験装置

アルカリ水電解実験装置の概略図を図7に示している。電解液には10 wt%の水酸化カリウム水溶液を用いた。電流は、1m Ω の精密抵抗(RXM50-PCN)を回路中に直列で接続し、その両端の電圧から得た。実験に使用している電源(ZX-S-1600L, TAKASAGO)において、直流電圧は0Vから84Vまで印可し、電流が最大で160Aまでの範囲で実験を行うことができる。電極には幅20mm、長さ100mm、厚さ1mmのニッケル板を用いた。実験中二つの電極間距離は常に

10mm で一定とし、カソード側は幅 15mm×長さ 20mm、アノード側は幅 20mm×長さ 30mm のエリアを電極反応部とした。反応部以外の部分は、エポキシ樹脂とテフロン製熱収縮チューブを用いて被覆した。これにより、電解液の水位に関係なく再現性の高い実験が可能となった。各電極での反応式は図 7 の下部に記載した通り、カソード電極(水素発生側)の反応に水供給が必要で、電流密度の増大に伴い電極面上の気膜形成により水供給不足が発生する。それを改善するために、ハニカム多孔質体をカソード電極表面に設置した。なお、本研究ではカソード(水素発生側)で水素生成による律速(CCD)のみ着目し、実験中アノード(酸素発生側)の反応による律速の影響を無くすため、アノードの反応面積をカソード面積の 2 倍にした。また、水電解の実験では、ジュール熱も発生するため、電極面の温度が 107°C (10 wt%水酸化カリウム水溶液の飽和温度)をある程度超えると沸騰が発生し、水素気泡だけでなく蒸気泡の影響も受ける複雑な律速状態になることも考えられる。そこで、電解液と電極の装置の容器外部を氷水に浸すことで、初期温度を 273.15 K に設定し、カソード電極の裏面にφ100μm の K 型熱電対を、厚さ約 10μm の天然マイカを介してエポキシ接着剤で固定し(図 7 の右図参照)、またハニカム多孔質体直下のカソード電極反応面にもφ0.1 mmのシース熱電対を設置し、実験中は壁面温度を常に監視した。

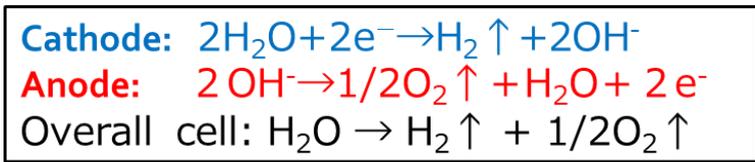
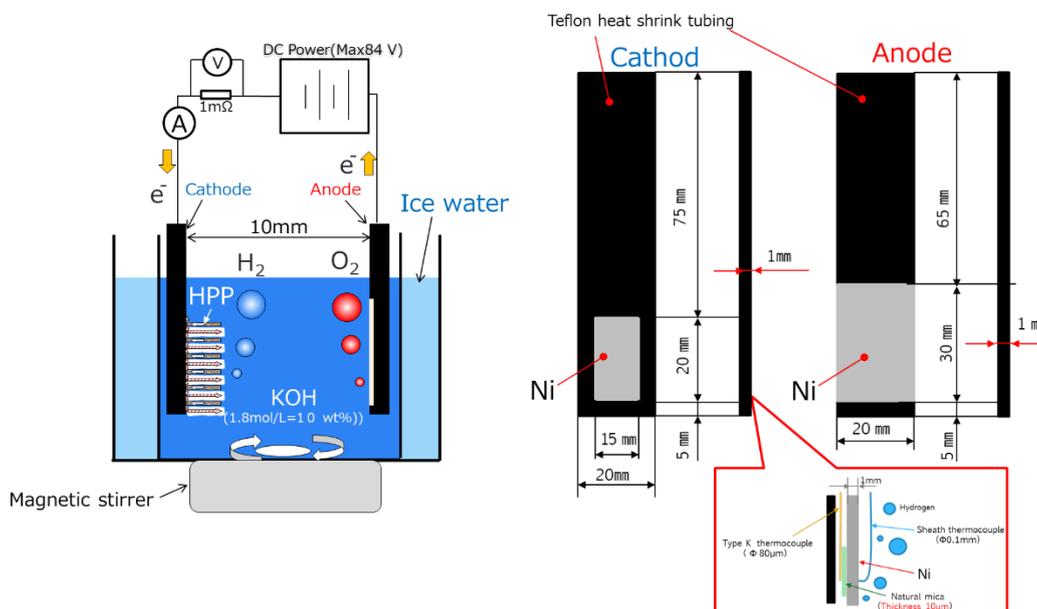


図 7 実験装置概略及びアノード・カソード電極の構造

ハニカム多孔質体

図 8 は、電極面上に設置したハニカム多孔質体(HPP)およびその拡大図を示す。今回使用しているハニカム多孔質体は、自動車の排ガス処理に用いられる市販品のセラミック製ハニカム多孔質体である。その成分は、カルシウムアルミネート($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$):30~50wt%, 熔融シリカ(Fused SiO_2):40~60wt%, および二酸化チタン(TiO_2):5~20wt%である。

HPP のサイズは、カソード電極面と同じ幅 15mm×長さ 20mm でセル間の壁厚 0.4mm, 格子寸法 1.3mm, および開口率 0.55 で、HPP の高さは $\delta h=5.0\text{mm}$ と 1.0mm のものを使用した。ハニカム多孔質体は、 $\phi 0.3\text{mm}$ のステンレス線より電極面に固定されている。図 9 は、本実験で用いた多孔質体の対数微分細孔容積分布を示し、これらは水銀圧入法(表面張力: 485.0 mN/m, 接触角:140.0 度)により得られたものである(メディアン細孔半径:0.129 μm , 平均細孔半径:0.0372 μm , 空隙率:24.8 %)。対数微分細孔容積分布とは、差分細孔容積 dV を細孔径の対数差分値 $d(\log D)$ で除した値のことである。この図より本実験で用いた多孔質体の細孔は比較的均一であること、またメディアン細孔半径もサブミクロンオーダーで非常に緻密な多孔質体であることがわかる。なお、今回の研究ではハニカム多孔質体がアルカリ水電解の CCD 与える影響を明らかにすることを目的としているため、過去の沸騰 CHF を大幅に向上させたハニカム多孔質[24]と同じものを使用することにした。したがって、実験では電極間に絶縁材を設置することから印可される電圧が高くなり効率低下は予見されるが、HPP による CCD 向上効果が確認されれば、次のステップとして低電圧化のために電極自体をニッケル製のハニカム多孔質構造化などに行うことを検討する必要がある。

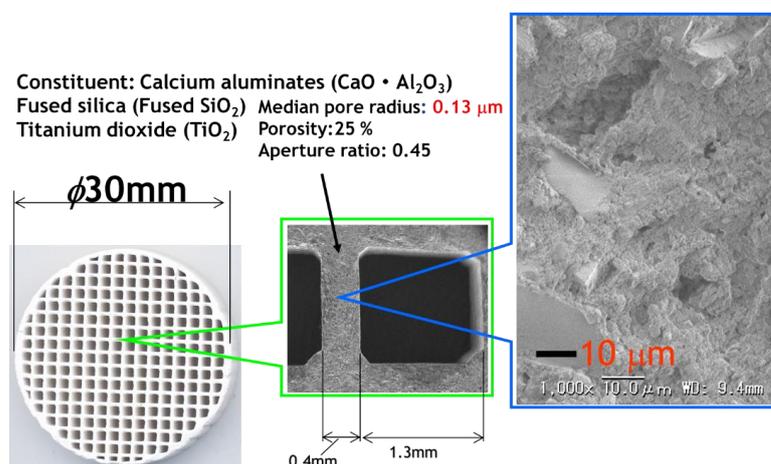


図 8 ハニカム多孔質体

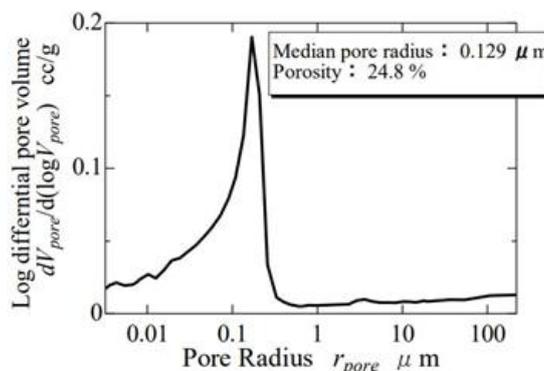


図 9 ハニカム多孔質体の細孔径分布

実験手順

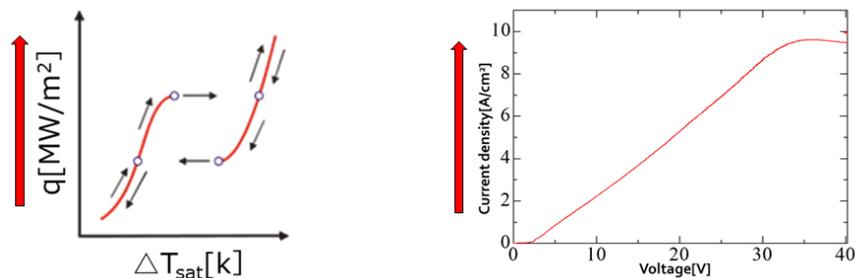
上述の通り、プール状態でアルカリ水電解の定常実験を行うと、印可する電圧によっては、電極部の温度が電解質の飽和温度より高くなり沸騰が発生する可能性がある。沸騰が発生すると電極面が水素気泡だけでなく蒸気泡の影響も含んだ複雑な現象になってしまう。そこで本研究では、最初に実験装置を 273.15K の氷水が入ったアクリル容器 (300 × 300 × 300 mm³) に浸し初期温度を 0°C として、1V/s の速度でセル電圧を 80V まで昇圧させた。実験中、電極の裏及び表面温度を熱電対により測定し、沸騰の起きない温度範囲で実験が行えていることを確認した。なお、1V/s より早い速度で昇圧した場合、気泡の合体が不安定であり、CCD への到達が難しいため、一番 CCD を観察しやすい 1V/s の昇圧速度で実験を行った。また電極面は、毎回実験の前に 2000 番のサンドペーパーを用いて研磨し、アセトン、蒸留水の順番で洗浄した。実験は、同じ実験条件に対して、三回ずつ行い再現性を確認した。なお、CCD 点は、 $dl/dV=0$ で定義した。

実験結果および考察

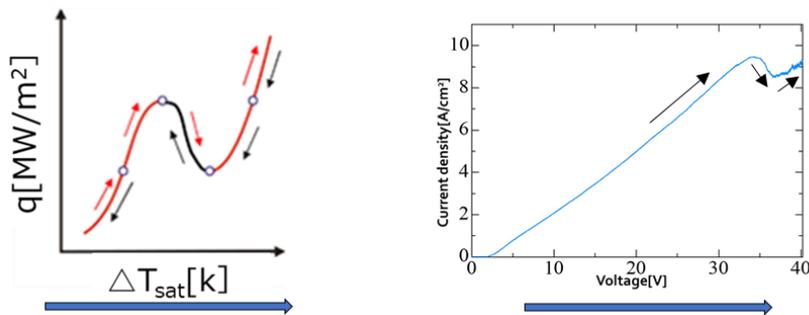
沸騰と水電解の類似性の検討

沸騰曲線の形状は、流体加熱によって伝熱面の温度 (過熱度) を制御するか、ヒータへの加熱量で熱流束を制御するかによってその形状が異なる。図 10 の左側で示されている通り、熱流束制御型においては熱流束の増加により、温度 (過熱度) もそれに伴い増大し、限界熱流束 (CHF) に到達すると、伝熱面が蒸気に覆われ、伝熱面温度 (過熱度) が一気に急上昇する。一方、温度 (過熱度) で制御する場合、温度 (過熱度) の増大に従って、熱流束も増え、限界熱流束 (CHF) を超えると遷移沸騰領域において過熱度の増加と共に熱流束が低下し、膜沸騰領域に入ると徐々に上昇していく。従って、温度 (過熱度) 制御型曲線が N 字カーブとなっている。沸騰曲線と水電解特性曲線を比較する実験において、電極面上に何も設置しない状態で検討を行った。沸騰における熱流束制御は、水電解の電流密度制御に対応し、温度制御 (過熱度制御) は、電圧制御させた場合に対応する。

図 10 の右側の図が、それぞれ電圧制御と電流密度制御を行ってセル電圧—電流密度曲線を取得した実験データを示す。この図から明らかなように、電流密度制御の場合 (図(a)) には、電流密度の極大値 (CCD) より電流を増大させると、電圧が直流電源の最大電圧に一瞬で到達し、電圧制御の場合 (図(b)) には、水電解の特性曲線は N 字型となり、沸騰と水電解には現象論的にも類似性が存在するということを確認した。



(a) 沸騰曲線 (熱流束制御型) と水電解特性曲線 (電流密度制御型) との比較



(b) 沸騰曲線 (温度制御型) と水電解特性曲線 (電圧制御型) との比較

図 10 沸騰曲線とアルカリ水電解特性曲線の比較

ハニカム多孔質体が CCD に与える影響 毛管力の効果

本節では、ハニカム多孔質体の毛管力の有無がアルカリ水電解 CCD への影響について検討を行った結果について述べる。今回、使用したハニカム多孔質体は、前述したように沸騰実験で大幅な CHF 向上に成功したものと同一のアルミナ系ハニカム多孔質体を使用した。したがって、ハニカム多孔質体を電極面に設置する場合、電極間の抵抗が増え、ハニカム多孔質体が電極面に設置されていない場合と単純な比較ができない。そこで本研究では図 11 の上図で示すように、電極面上にハニカム多孔質体を密着させて設置した場合 (GAP = 0) 及び電極面とハニカム多孔質体の間にスペーサを設置し 0.5mm の隙間をおく場合 (GAP=0.5 mm) の二つの場合について検討を行った。その結果を図 11 に示し、ハニカム多孔質体の片面が電極面に密着している場合 (GAP=0) には、電解液がハニカム多孔質体の毛細管現象より電極面へ直接供給でき (毛管力有り)、ハニカム多孔質体がスペーサによって電極面と直接接触していない場合 (GAP=0.5 mm) は、毛細管力が活用できない (毛管力なし)。この図より、GAP = 0 のときの CCD は、 $6.53\text{A}/\text{cm}^2$ であり、GAP = 0.5 mm のときの CCD は $4.45\text{A}/\text{cm}^2$ となり、毛管力があると CCD が約 1.5 倍向上することがわかった。

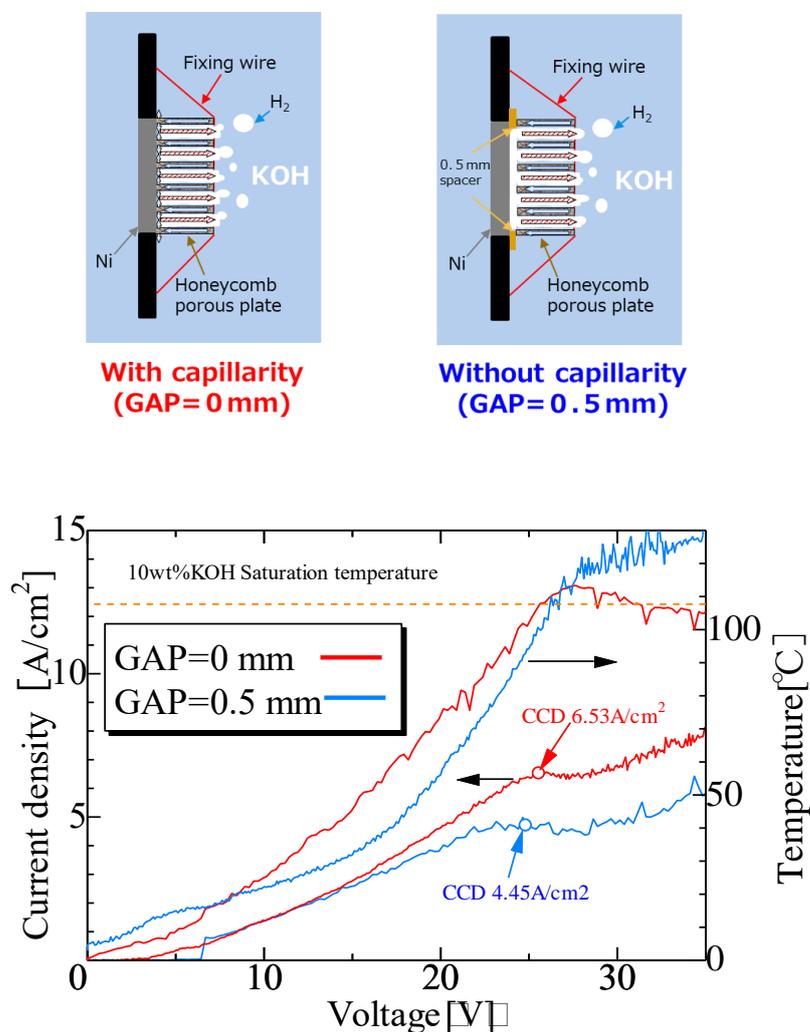


図 11 ハニカム多孔質体の毛管力ありと毛管力なしの模式図

気相排出孔の効果

次に気相排出孔が CCD に与える影響を検討した。図 12 の上部に示す通り、幾何形状が同じ二つのハニカム多孔質体を用い、その一つの HPP の気体排出孔を全て導電性樹脂より塞ぎ、もう一つの HPP は気体排出孔がそのままある状態で比較した。

図 12 はハニカム多孔質体の気体排出孔が埋められた場合と埋められていない場合のセル電圧—電流密度曲線を示している。この結果より、気体排出孔がない場合は気体排出孔がある場合と比べて、CCD 点が明らかに低下した。

以上の実験結果を踏まえると、毛細管力および気体排出孔が CCD 向上において必要であることが明らかとなった。

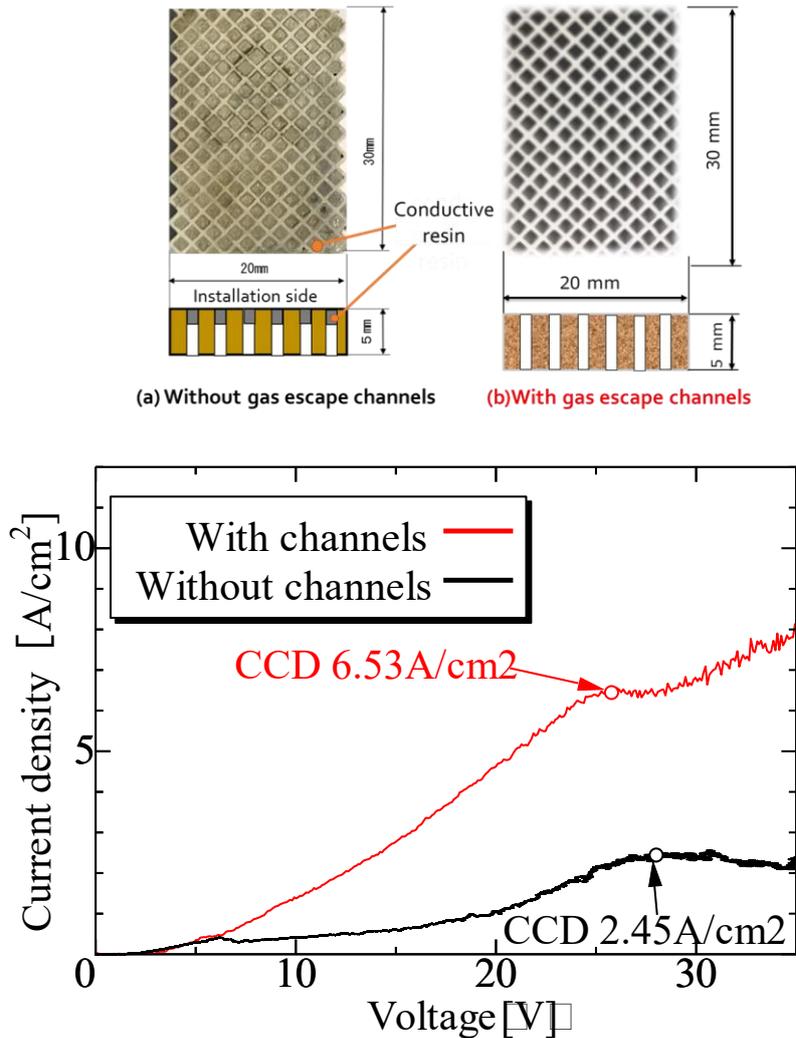


図 12 ハニカム多孔質体気体排出孔がありと気体排出孔がなしの模式図

ハニカム多孔質体の厚さの効果

本研究グループは厚さ1mm及び5mmのハニカム多孔質体を用いて、厚さの異なるハニカム多孔質体のセル電圧—電流密度曲線について比較を行った。前述の通り、実験で使用しているハニカム多孔質体が絶縁物質であるため、電極面に厚さ5mmのハニカム多孔質体を設置する場合の電極間抵抗が厚さ1mmのハニカム多孔質体を設置する場合より大きくなってしまい、厚さのみの影響を検証することができない。図 13 で示したように、電極間抵抗を一定にするには、厚さ5mmと1mmのハニカム多孔質体で厚さ2mmのスペーサを挟んだものを1セットとし、電極面に接する

側を入れ替えて実験を行う。実験の際スペーサ部の隙間で気泡離脱・液供給が行われることで、電極面反対側のハニカム多孔質体の流体力学的影響を無視することができ、よってセル電圧—電流密度曲線は電極面に直接接触しているハニカム多孔質体のみの影響をしか受けなくなる。なお、実験中二つのハニカム多孔質体間距離が 2 mmより近い場合、電極面から発生する気泡が密着しているハニカム多孔質体の気体排出孔を通して上に離脱する際、隣接しているハニカム多孔質体よりブロックされ、電極間抵抗が若干変わるため、実験の際 10 mmの電極間距離に合わせて 2 mmのスペーサを用いることにした。

図 13 で示されているセル電圧—電流密度曲線より、厚さ 1mm のハニカム多孔質体をカソード電極面に密着する場合、CCD は $4.41\text{A}/\text{cm}^2$ で、厚さ 5mm のハニカム多孔質体をカソード電極表面に密着する場合には CCD が $3.44\text{A}/\text{cm}^2$ であった。このことから薄いほど CCD の向上効果が高まることが確認できた。この定性的な傾向は、沸騰の CHF モデルである、毛管限界モデルによっても説明できる。

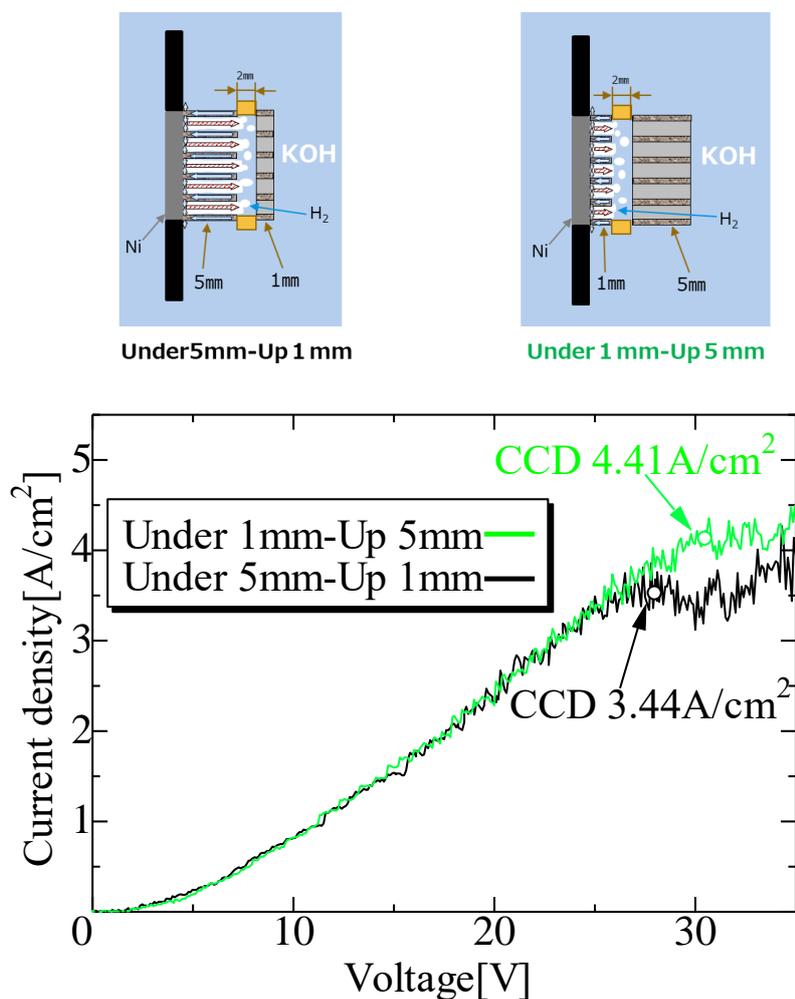


図 13 ハニカム多孔質体の気体排出孔の有無が CCD 点に与える影響

まとめ

ハニカム多孔質体を用いたアルカリ水電解の高効率化を目的として実験的に検討を行い、得られた結果は以下の通りである。

1. 沸騰曲線の温度制御型及び熱流束制御型曲線をアルカリ水電解の電圧制御型及び電流制御型曲線より再現した実験から、沸騰現象とアルカリ水電解現象間の相似性を確認できた。
2. CCD への向上において電極面に設置するハニカム多孔質体は微細孔による毛細管吸引力及びガスが離脱できる気体排出孔が重要である。その効果は、毛管力が無い場合を基準にすると

CCD が約 1.5 倍向上した。

3. ハニカム多孔質体厚さを薄くすると、CCD の値も増加した。この定性的な傾向は、沸騰の CHF 向上を説明できる毛管限界モデルと同様に説明できる。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

工学的な点: 本手法の開発が成功すれば、必要な電極面積を大幅に小さくできる(最終目標は 1/10)ので、水電解装置の価格は電極面積に比例することを考慮すれば大幅な初期投資の低減化が可能となり、水電解装置の急速な普及が可能となる。また、塩水を電気分解するソーダ工業の分野に応用することで大幅な高効率化も可能であると考えている。

学術的な点: 本研究の内容は、沸騰伝熱分野でこれまで70年以上蓄積されてきたCHFや熱伝達率を上げる手法が水電解の高効率化手法へそのまま転用できることを示すことになり、学術的な意義があると考えている。さらに、同様な発想は、化学反応プロセスの高度化(例えば、水素キャリアとして有望視されるギ酸生成プロセスなど固体と液体の2種類が反応して気体ガスが発生する現象や塩水を電気分解するソーダ工業の分野)などにも応用できると考えている。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

熱と物質の移動現象には類似性があるが、沸騰と水電解の特性を示す曲線が両者ともN字カーブを描くことに気づいた。沸騰と水電解に類似性があれば、CHFを向上できる手法でCCDの向上も期待できる。一方で、我々は、これまでハニカム多孔体を用いて、大伝熱面の沸騰CHFを従来比3倍以上という極めて除熱能力を得た。そこで水電解のCCD点向上を目的として、沸騰のCHF向上で成功したHPPを用いることを提案した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

学会発表実績

韋雪淞 柿本 拓也 森 昌司(九州大学) 稲垣 博光(中部電力), ハニカム多孔質体による水電解の限界電流密度の向上, 日本伝熱学会九州支部 第60期[若手発表・講演会・総会], 2022年3月2日

韋雪淞 柿本 拓也 森 昌司(九州大学) 稲垣 博光(中部電力), ハニカム多孔体を用いた水電解の高電流密度化 講演番号:2E15, 日本原子力学会 2022年春の年会, 2022年3月16日~3月18日

森 昌司, 柿本 拓也, 韋 雪淞, 伊藤 衡平(九州大)), ハニカム多孔質体がアルカリ水電解特性曲線に与える影響, 第58回日本伝熱シンポジウム, 2021年6月, online

特許

森 昌司, ウェイ シュエソン, 伊藤 衡平, 水の電解装置及びそれを用いた水の電解方法, 特願 2020-149397, PCT/JP2021/ 32539 (2021. 9. 3)

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

<https://www.mech.kyushu-u.ac.jp/therme/research.html>

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

特になし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名：九州大学大学院 工学研究院

(キュウシュウダイガクダイガクイン コウガクケンキュウイン)

住 所： 〒819-0395

福岡県福岡市西区元岡744

担 当 者： 教授 森 昌司(モリ ショウジ)

担 当 部 署： 熱エネルギー変換工学研究室

(Netzエネルギーヘンカンコウガクケンキュウシツ)

E - m a i l: morisho@mech.kyushu-u.ac.jp

U R L: <https://www.mech.kyushu-u.ac.jp/therme/index.html>